

## 学位論文題名

## A Study on Multiphase Reaction Media Including Dense Phase Carbon Dioxide and Water for Catalytic Selective Hydrogenation

(加圧二酸化炭素と水を含む多相系反応場による選択的水素化に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

環境問題に関連して化学反応および反応プロセスのグリーン化は工業的に重要な課題となっており、超臨界二酸化炭素 (supercritical CO<sub>2</sub>: scCO<sub>2</sub>) や水、イオン液体、フルオラス液体などのグリーン反応場としての利用が注目を集めている。なかでも scCO<sub>2</sub> を用いた均一系反応は CO<sub>2</sub> が安価で豊富に存在する点やその毒性の低さ、分離の容易さなどから工業化への障壁も低く、これまでに多くの研究成果が報告されている。しかしながら本反応系では反応基質および触媒の scCO<sub>2</sub> 相への溶解度が問題となり、その応用範囲は限られる。一方で CO<sub>2</sub> - 有機液体不均一系において CO<sub>2</sub> 加圧による液相化学反応の促進効果が最近の研究で明らかになっている。有機液体は加圧による CO<sub>2</sub> 溶解により体積が膨張することから、この液相は CO<sub>2</sub> 溶解膨張液相 (CO<sub>2</sub>-dissolved expanded liquids: CXL) と称され新たな反応場としての利用が期待されている。興味深いことに、CO<sub>2</sub> の有機液相への溶解は反応速度だけでなく生成物選択性にも影響を与えることがわかっている。さらに最新の研究において、CXL 反応場に水を加えることにより反応条件の緩和、および生成物選択性の向上などが明らかになったが、その詳細はわかっていない。そこで本研究ではこの CXL 反応場において反応制御因子となる CO<sub>2</sub> の物理化学的・化学工学的な役割を明らかにするとともに、水を加えた新規多相系反応場における CO<sub>2</sub> と水の共存効果、および触媒性能への影響を明らかにすることを目的とした。第一章ではこのような本研究の背景と目的を記述した。

第二章では多官能性のニトロスチレンの水素化をモデル反応とし、Pt/TiO<sub>2</sub> 触媒を用いて無溶媒で反応を行い、CO<sub>2</sub> 加圧効果を検討した。CXL 反応場では CO<sub>2</sub> 加圧に伴い反応速度が向上するだけでなく、ビニルアニリンからエチルアニリンへの水素化反応が抑制されることを明らかにした。ところが scCO<sub>2</sub> 均一系反応場ではビニルアニリン選択率が低下した。各官能基の反応速度を検討したところ、CO<sub>2</sub> 加圧によってニトロ基の反応速度は増加し、反対にビニル基の反応速度は低下した。また高圧その場 FTIR 測定を用いてニトロスチレンの各官能基と CO<sub>2</sub> との相互作用を検討し、加圧によってニトロ基の反応性は低下するがビニル基のそれは影響を受けないこと、ニトロ基の反応性低下は CXL 反応場よりも scCO<sub>2</sub> 反応場で顕著であることがわかった。また、Pt 表面状態と触媒性能の詳細な検討により、低配位 Pt の割合が高いほどビニルアニリン選択率が向上することがわかった。上述した CO<sub>2</sub> 加圧効果は低配位 Pt の割合が高い触媒でも有効であり、これらの効果を組み合わせることで高いビニルアニリン選択率 (70% → 94%) を達成した。

第三章では第二章と同じ反応を極性溶媒 (エタノール) 非極性溶媒 (トルエン) を用いて行い、反応基質と CO<sub>2</sub> との相互作用の発現、およびその度合に対する溶媒の影響を検討した。CO<sub>2</sub> 加圧に伴う体積膨張率を測定したところ、無溶媒の際に比べて顕著な体積膨張が確認された。したがって溶媒を使用することでより多くの CO<sub>2</sub> を液相に溶解できることが確認されたが、反応場の希釈効果が優先したために反応速度は CO<sub>2</sub> 圧力に伴い減少した。次に CO<sub>2</sub> 加圧による生成物選択性への影響を

検討したところ、エタノール中では溶解  $\text{CO}_2$  が増加しても生成物分布に変化がなかったが、トルエン中ではエチルニトロベンゼン選択率が大きく増加した。また高圧その場 FTIR を用いて各溶媒中での  $\text{CO}_2$  とニトロスチレンとの相互作用を調べたところ、 $\text{CO}_2$  とニトロ基の相互作用がエタノールに比べてトルエン中で大きく、ニトロ基の反応性を低下させることがわかった。さらに分子動力学シミュレーションにより、加圧下で  $\text{CO}_2$  が溶解したトルエン、エタノール各 CXL 反応場の構造を詳細に検討した。これらの結果から、トルエン中では溶解  $\text{CO}_2$  がニトロ基の反応性を低下させて選択性が変化するが、エタノール中ではニトロ基と溶媒分子との親和性が高いために溶解  $\text{CO}_2$  が基質分子に近づけず、選択性に影響を与えないことを結論した。

第四章では先に述べた CXL 反応場に水を含む多相系反応場の反応特性の検討を目的とした。本反応系は気 ( $\text{CO}_2, \text{H}_2$ ) - 液 (有機相) - 液 (水相) - 固 (触媒) で構成される複雑な反応系のため、各反応因子の影響を明確化するため単官能性のベンゾニトリルを用いた選択的水素化反応をモデル反応とした。触媒には  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた。一般に、ベンゾニトリルの水素化では一旦生成した一級アミンと反応中間体であるイミンの反応で二級アミンが生成するので、一級アミン選択率は低くなり、この副反応を抑制することが望まれている。 $\text{CO}_2$  加圧のみの系 (CXL 系) では、加圧  $\text{CO}_2$  による生成物選択性への影響は認められず、触媒が失活した。この原因は生成した一級アミンと  $\text{CO}_2$  から生成したカルバミン酸塩が触媒表面を被覆するためであると推測した。一方、水のみを加えた系では触媒は失活せず、一級アミン選択率はわずかに増加したが、この選択率は転化率の高い条件では減少した。ところが加圧  $\text{CO}_2$  - 水系では触媒は失活せず、広い範囲の転化率できわめて高い一級アミン選択率 (> 96%) が得られた。これらは有機相に不溶なカルバミン酸塩が生成後速やかに水相に移動することで説明できた。したがって、本反応で一級アミンを高収率で得るためには水と  $\text{CO}_2$  の両者が不可欠である。こうした協奏効果は加圧  $\text{CO}_2$  と水を組み合わせた多相系反応場の有用性を示す重要な成果である。

第五章では加圧  $\text{CO}_2$  条件での水素化反応における触媒上の  $\text{CO}$  生成・吸着について検討を行った。これは逆水性ガスシフト反応 ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) によるもので、触媒性能 (活性, 選択性, 寿命) に大きな影響を与える場合がある。多孔質アルミナに担持した貴金属 ( $\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}, \text{Ru}$ ) 微粒子触媒上に生成する  $\text{CO}$  を高圧その場 FTIR を用いて測定した。全ての貴金属上で  $\text{CO}$  生成が確認されたが、その吸着状態は貴金属によって異なり、また  $\text{CO}$  吸着量は  $\text{CO}_2$  圧力に伴って増加を続け、減圧後も一定量の  $\text{CO}$  が金属上に留まっていた。本系に水を共存させると低配位な貴金属表面露出原子に吸着する  $\text{CO}$  由来の吸収バンドが消失した。これは水が低配位サイトに優先的に吸着して  $\text{CO}$  を除去することを示し、CXL に水を含んだ反応場における水の触媒性能への影響を考察する上で重要な基礎的知見が得られた。

第六章には本研究の結論を示した。また本研究の結果を踏まえて、今後の研究課題を提案した。

# 学位論文審査の要旨

主査	教授	増田隆夫
副査	教授	荒井正彦
副査	教授	向井紳
副査	教授	福岡淳
副査	教授	原正治
副査	講師	藤田進一郎

## 学位論文題名

# A Study on Multiphase Reaction Media Including Dense Phase Carbon Dioxide and Water for Catalytic Selective Hydrogenation

(加圧二酸化炭素と水を含む多相系反応場による選択的水素化に関する研究)

環境問題に関連して化学反応および反応プロセスのグリーン化は工業的に重要な課題となっており、超臨界二酸化炭素 (supercritical CO<sub>2</sub>: scCO<sub>2</sub>) や水、イオン液体、フルオラス液体などのグリーン反応場としての利用が注目を集めている。その中でも scCO<sub>2</sub> を用いた均一系反応は CO<sub>2</sub> が安価で豊富に存在する点やその毒性の低さ、分離の容易さなどから工業化への障壁も低く、これまでに多くの研究成果が報告されている。しかしながら本反応系では反応基質および触媒の scCO<sub>2</sub> 相への溶解度が問題となり、その応用範囲は限られる。一方で CO<sub>2</sub> - 有機液体不均一系において、CO<sub>2</sub> 加圧により液相化学反応が加速されることが最近の研究で明らかになっている。有機液体は加圧下で CO<sub>2</sub> の溶解により体積が膨張することから、この液相は CO<sub>2</sub> 溶解膨張液相 (CO<sub>2</sub>-dissolved expanded liquids: CXL) と称され新たな反応場としての利用が期待されている。興味深いことに、CO<sub>2</sub> の有機液相への溶解は反応速度だけでなく生成物の選択性にも影響を与える場合のあることが知られている。更に、最新の研究において、CXL 反応場に水を加えることにより CO<sub>2</sub> 圧力等の反応条件の緩和および生成物選択性の向上などが報告されているが、その詳細は不明である。

以上のような状況を踏まえて、本研究は CXL 反応場において反応制御因子となる CO<sub>2</sub> の物理化学的・化学工学的な役割を明らかにするとともに、水を加えた新規多相系反応場における CO<sub>2</sub> と水の共存効果、および触媒性能への影響を解明することを目的としている。

第一章では以上のような本研究の背景と目的を記述している。

第二章では多官能性のニトロスチレンの水素化反応をモデル反応とし、無溶媒のもと Pt/TiO<sub>2</sub> 触媒を用いて CO<sub>2</sub> 加圧効果を検討した。CXL 反応場では CO<sub>2</sub> 加圧に伴い反応速度が向上し、更に CO<sub>2</sub> 加圧下ではビニルアニリンからエチルアニリンへの水素化反応が抑制されることが明らかになった。各官能基の反応速度を検討したところ、CO<sub>2</sub> 加圧によってニトロ基の反応速度は増加し、反対にビニル基の反応速度は低下した。更に、高圧その場 FTIR 測定を用いてニトロスチレンの各官能基と CO<sub>2</sub> との相互作用を検討し、加圧によってニトロ基の反応性は低下するがビニル基は影響を受けないこと、scCO<sub>2</sub> 反応場においてより顕著に発現するニトロ基の反応性低下がビニルアニリン選択率低下の主な原因であることを明らかにしている。また、Pt 表面状態と触媒性能の詳細な検討により、低配位 Pt 原子の割合が高いほどビニルアニリン選択率が向上することが分った。上述した CO<sub>2</sub> 加圧効果は低配位 Pt の割合が高い触媒でも有効であり、これらの効果を組み合わせることで高いビニルアニリン選択率 (70% から 94% に向上) を達成することが出来た。

第三章では第二章と同じ反応を極性溶媒 (エタノール) と非極性溶媒 (トルエン) を用いて行い、反応基質と CO<sub>2</sub> との相互作用の発現、およびその割合に対する溶媒の影響を検討した。CO<sub>2</sub> 加圧に伴

う体積膨張率を測定したところ、無溶媒（基質のみ）に比べて顕著な体積膨張が確認された。従って溶媒を使用することでより多くの CO<sub>2</sub> を液相に溶解できることが確認されたが、反応場の希釈効果が優先するために反応速度は CO<sub>2</sub> 圧力に伴い減少する。次に CO<sub>2</sub> 加圧による生成物選択性への影響を検討したところ、エタノール中では溶解 CO<sub>2</sub> が増加しても生成物分布に変化は見られなかったが、トルエン中ではエチルニトロベンゼン選択率が大きく増加した。高圧その場 FTIR を用いて各溶媒中での CO<sub>2</sub> とニトロステレンとの相互作用を測定したところ、CO<sub>2</sub> とニトロ基の相互作用がエタノールに比べてトルエン中で大きく、ニトロ基の反応性を低下させることが分った。更に、分子動力学シミュレーションにより、加圧下で CO<sub>2</sub> が溶解したトルエン、エタノール各 CXL 反応場の溶液微細構造を詳細に検討した。これらの結果から、トルエン中では溶解 CO<sub>2</sub> がニトロ基の反応性を低下させるので選択性が変化する。一方、エタノール中ではニトロ基と溶媒分子との親和性が高いために溶解 CO<sub>2</sub> が基質分子に接近できず、選択性に影響を与えないと結論した。

第四章では先に述べた CXL 反応場に水を含む多相系反応場の反応特性の検討を目的とした。本反応系は気 (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) - 液 (有機相) - 液 (水相) - 固 (触媒) で構成される複雑な反応系のため、諸反応因子の影響を明確化するため単官能性のベンゾニトリルの選択的水素化をモデル反応とした。触媒には Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた。一般に、ベンゾニトリルの水素化では一旦生成した一級アミンと反応中間体であるイミンの反応で二級アミンが生成するので、一級アミン選択率は低くなり、この副反応の抑制が望まれる。CO<sub>2</sub> 加圧のみの系 (CXL 系) では、加圧 CO<sub>2</sub> による生成物選択性への影響は認められず、触媒が失活した。この原因は生成した一級アミンと CO<sub>2</sub> から生成したカルバミン酸塩が触媒表面を被覆するためであると推測した。一方、水のみを加えた系では触媒は失活せず、一級アミン選択率はわずかに増加したが、この選択率は転化率の高い条件では減少した。ところが加圧 CO<sub>2</sub> - 水系では触媒は失活せず、広い範囲の転化率できわめて高い一級アミン選択率 (> 96%) が得られた。これらは有機相に不溶なカルバミン酸塩が生成後速やかに水相に移動することで説明できた。従って、本反応で一級アミンを高収率で得るためには水と CO<sub>2</sub> の両者の存在が不可欠である。こうした協奏的効果は加圧 CO<sub>2</sub> と水を組み合わせた多相系反応場の有用性を示す重要な成果である。

第五章では加圧 CO<sub>2</sub> 条件での水素化反応における触媒上の CO 生成・吸着について検討を行った。これは逆水性ガスシフト反応 (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> → CO + H<sub>2</sub>O) によるもので、触媒性能 (活性, 選択性, 寿命) に大きな影響を与える場合がある。多孔質アルミナに担持した貴金属 (Pt, Pd, Rh, Ru) 微粒子触媒上に生成する CO を高圧その場 FTIR を用いて測定した。全ての貴金属上で CO 生成が確認されたが、その吸着状態は貴金属によって異なり、また CO 吸着量は CO<sub>2</sub> 圧力に伴って増加を続け、減圧後も一定量の CO が金属上に留まっていた。本系に水を共存させると低配位な貴金属表面露出原子に吸着する CO 由来の吸収バンドが消失した。これは水が低配位サイトに優先的に吸着して CO を除去することを示し、CXL に水を含んだ反応場における水の触媒性能への影響を考察する上で重要な基礎的知見である。更に、上述の選択的水素化反応との関連性について議論している。

第六章には本研究の結論を示すとともに、本研究の結果を踏まえて今後の研究課題を提案している。

これを要するに、著者は、CO<sub>2</sub> と水を構成要素とする新しい多相系反応場の特徴を明らかにして、加圧 CO<sub>2</sub> と水の役割・作用について分子レベルの新知見を得ており、触媒反応工学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。